

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-035668

(43)Date of publication of application : 06.02.1992

(51)Int.Cl.

A61L 27/00

A61C 8/00

A61F 2/28

A61F 2/30

(21)Application number : 02-144157

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 01.06.1990

(72)Inventor : SATO KIYOSHI  
SUZUKI SUNAO  
FUNAYAMA TORU  
ISODA TAKESHI

## (54) COMPLEX INPLANTATION MEMBER AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase the adhesive property between a cover layer and a core member by making a porous ceramics into a core member, and forming a complex in-plant member by connecting a ceramics cover layer which consists of hydroxyapatite or tricalcium phosphate to the surface of the core member.

**CONSTITUTION:** After a polysilazane formation body is baked to form a porous ceramics core member of silicon nitride, a coating material which consists of hydroxyapatite or calcium phosphate is spread on the surface of the core member to obtain a complex in-plant member. In order to form the core member, the above polysilazane mixing a combustible agent and/or a foaming agent is used as a moulding material, and after making it into a necessary form of mould, it is baked up. The coating material is manufactured by dispersing the powder of HAP or the power of TCP together with a binder in the water or in an organic solvent. In this case, the particle diameter of the HAP powder or the TCP powder is made less than 10 $\mu$ m, favorably 2 to 7 $\mu$ m.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-35668

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成4年(1992)2月6日

A 61 L 27/00  
A 61 C 8/00  
A 61 F 2/28F 7038-4C  
Z 7108-4C  
7603-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 複合インプラント材及びその製造方法

⑮ 特 願 平2-144157

⑯ 出 願 平2(1990)6月1日

⑰ 発 明 者 佐 藤 清 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会社  
社総合研究所内

⑰ 発 明 者 鈴 木 直 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会  
社総合研究所内

⑰ 発 明 者 舟 山 徹 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会  
社総合研究所内

⑰ 発 明 者 磯 田 武 志 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会  
社総合研究所内

⑰ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑰ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

## (技術分野)

## 1. 発明の名称

複合インプラント材及びその製造方法

本発明は人工歯根や人工骨、人工関節等のイン  
プラント材及びその製造方法に関するものである。

## 2. 特許請求の範囲

## (従来技術及びその問題点)

(1) ポリシラザン成形体を焼成して形成された窒  
化ケイ素からなる多孔質セラミックスを芯材とし、  
その表面にヒドロキシアパタイト又はリン酸三カ  
ルシウムからなるセラミック被覆層を接合させて  
なる複合インプラント材。

(2) 該セラミック被覆層が窒化ケイ素を含有する  
請求項1の複合インプラント材。

(3) ポリシラザン成形体を焼成して窒化ケイ素か  
らなる多孔質セラミックス芯材を形成する工程と、  
該芯材の表面にヒドロキシアパタイト又はリン酸  
カルシウムからなるコーティング材を塗布し、焼  
成してセラミック被覆層を形成する工程からなる  
複合インプラント材の製造方法。

(4) 該コーティング材がポリシラザンを含有する  
請求項3の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

従来、人工歯根や人工骨等のインプラント材を  
金属やセラミック材料を用いて製造することは知  
られている。例えば、特開昭64-52471号公報には、  
複合インプラント材を製造するために、ヒドロキ  
シアパタイト(以下、HAPと略記する)又はリン酸  
三カルシウム(以下、TCPと略記する)の粉末をプ  
ラズマアークを使用して芯材表面に溶着させる方  
法が示されている。しかし、この方法では、HAP  
やTCPの粉末の芯材への接合を、高温のプラズマ  
アークを用いて行なうことから、HAPやTCPからな  
る被覆層と芯材との間の熱膨張係数の差があると、  
被覆層と芯材との間の密着性が著しく低下する  
という問題がある。従って、この従来法では、被覆  
層と芯材との間の熱膨張係数の差を緩和させるた  
めに、チタン金属を種々の割合で含むHAPやTCPの  
粉末を用いて多数回にわたって溶着し、最初の溶

着段階ではそのチタン金属の割合を高く保持し、溶着の進行に伴ってその割合を低下させ、最終溶着段階ではチタン金属の割合をゼロにしている。しかしながら、このような溶着操作は複雑であり、生産性に劣るという問題がある。

(発明の課題)

本発明は、生産性にすぐれるとともに、HAPやTCPからなる被覆層と、芯材との間の密着性にすぐれた複合インプラント材及びその製造方法を提供することをその課題とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、ポリシラザン成形体を焼成して形成された窒化ケイ素からなる多孔質セラミックスを芯材とし、その表面にヒドロキシアパタイト又はリン酸三カルシウムからなるセラミック被覆層を接合させてなる複合インプラント材が提供される。

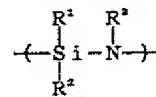
また、本発明によれば、ポリシラザン成形体を

202767号明細書(以上、オルガノポリシラザン)、特開昭53-81122号公報、同63-191832号公報、特願昭62-68221号明細書(以上、ポリメタロシラザン)を挙げることができる。また、Si-H結合とともにSi-O結合を繰返し単位中で有するペルヒドロポリシラザン(特開昭62-195024号)を挙げることができる。

本発明により芯材を形成するには、可燃剤及び/又は発泡剤を混合した前記ポリシラザンを成形材料として用い、これを所要形状の成形体とした後、焼成する。発泡剤としては、砂糖や各種澱粉の如き炭水化物、流動パラフィンの如き炭化水素、ポリエチレングリコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリメタクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレンの如き液状又は固体状高分子化合物、各種ワックス類等が挙げられる。その配合量は、ポリシラザン100重量部に対し、5-50重量部、好ましくは10-30重量部である。ポリシラザンを成形する場合、ポリシラザンが液状のものであれば、これを所要の成

焼成して窒化ケイ素からなる多孔質セラミックス芯材を形成する工程と、該芯材の表面にヒドロキシアパタイト又はリン酸カルシウムからなるコーティング材を塗布し、焼成してセラミック被覆層を形成する工程からなる複合インプラント材の製造方法が提供される。

本発明で芯材原料として用いるポリシラザンは、Si-N結合を有する重合体で、一般式



で表わされる繰返し単位を有する。前記式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素原子又は置換基であり、置換基には、炭化水素基や、酸素や窒素原子を含む置換基が包含される。これらのポリシラザンは、その分子量に応じて、常温で液状～固体状を示す。このようなポリシラザンは、例えば、特開昭60-145903号公報、特願昭62-202765号明細書、同62-202767号明細書(以上、ペルヒドロポリシラザン)、特開昭61-89230号公報、同62-156135号公報、特願昭62-

形型に充填し、真空下又は不活性ガス(例えば $\text{N}_2$ 、アルゴン等)や、還元性ガス(例えばアンモニア、ヒドラジン等)、酸化性ガス( $\text{O}_2$ 、空気、オゾン等)の雰囲気下において、常温から約400℃の温度に昇温する。これによって、架橋化された固体状のポリシラザンからなる成形体を得られる。また、ポリシラザンが固体状(粉末状)のものであれば、これを有機溶媒に溶解し、この溶液を成形型に充填し、使用した有機溶媒を加熱により蒸発除去して成形体とすることができる。ポリシラザンには、有機アミンやカルボン酸無水物、イソシアネート、チオール、カルボキシイミド、金属アルコキシド、金属ハロゲン化物等の硬化剤を添加することができ、またセラミック粉末、例えば金属の窒化物や、酸化物、炭化物を適量添加することもできる。

ポリシラザン成形体の焼成は、不活性ガス、還元性ガス又は酸化性ガスの存在下で500℃以上の温度に加熱することによって行われる。好ましい焼成温度は800-1300℃である。この場合、昇温速度は20℃/分以下、好ましくは5℃/分以下である。

この焼成によりポリシラザンはSi-N結合を有する多孔質セラミックスとなる。この多孔質セラミックスの孔径や空孔率は、可塑剤や発泡剤の種類及び添加量を変えることにより調節することができる。その空孔率は、通常、20-60%である。

本発明においては、前記のようにして得られた多孔質セラミックスの表面に、HAPの粉末又はTCPの粉末を含むコーティング材を塗布し、焼成してHAP又はTCPの焼結体からなる被覆層を形成する。コーティング材は、HAPの粉末又はTCPの粉末をバインダーとともに水又は有機溶媒に分散させることによって製造される。この場合、HAPの粉末又はTCPの粉末の粒径は、10 $\mu$ m以下、好ましくは2-7 $\mu$ mである。バインダーとしては、高分子バインダー、例えば、ポリエチレン、ポリビニルアルコール等が用いられる。また、このコーティング材には、ポリシラザンを添加することができる。このポリシラザンは、コーティング後の焼成により窒化ケイ素に変換され、被覆層の強度を向上させる。ポリシラザンの添加量は、被覆層中の窒化ケイ素

が40重量%以下、好ましくは5-20重量%になるような割合である。

本発明において、芯材に対するHAP又はTCPからなる被覆層の形成には、前記したコーティング法によらず、プラズマアークを用いる溶着法を用いてもよい。

#### (発明の効果)

本発明の複合インプラント材は、芯材がポリシラザン成形体から形成された生体不活性の多孔質セラミックス(窒化ケイ素)からなり、被覆層が生体活性を有するHAP又はTCPからなるものである。そして、芯材と被覆層との間の熱膨張係数の差は小さく、しかも、その芯材は多孔質のものであるため、芯材と被覆層との間の密着性は非常にすぐれたものとなっている。従って、本発明の複合インプラント材は、生体適合性にすぐれるとともに、機械的強度及び耐久性においてもすぐれたものである。

さらに、本発明の複合インプラント材の製造は、特別の装置を用いることなく容易に実施できるの

で、生産性において非常にすぐれたものである。

#### (実施例)

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 参考例

内容積500mlの四つ口フラスコにガス吹きこみ管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装置した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに脱気した乾燥ピリジン280mlを入れ、これを氷冷した。次にジクロロシラン51.6gを加えると白色固体状アダクト( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ )が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながら、水酸化ナトリウム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア30.0gを吹き込んだ。

反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ピリジンを用いて洗浄した後、更に窒素雰囲気下で濾過して、濾液を520mlを得た。濾液5mlから溶媒を減圧留去すると樹脂状固体無機シラザン0.98gが得られた。

得られたポリマーの数平均分子量はGPCにより測定したところ、1020であった。また、このポリマーのIR(赤外吸収)スペクトル(溶媒:乾燥o-キシレン:無機シラザンの濃度:9.8g/l)を検討すると、波数( $\text{cm}^{-1}$ )3350及び1175のNHに基づく吸収;2170のSiHに基づく吸収;1020-820のSiH及びSiNSiに基づく吸収を示すことが確認された。またこのポリマーの $^1\text{H}$ NMR(プロトン核磁気共鳴)スペクトル(60MHz、溶媒 $\text{CDCl}_3$ /基準物質TMS)を検討すると、いずれも幅広い吸収を示していることが確認された。即ち、 $\delta$ 4.8及び4.4(br.SiH);1.5(br.NH)の吸収が確認された。

#### 実施例1

参考例で得たペルヒドロポリシラザン及びデン粉をo-キシレンに溶解し、ペルヒドロポリシラザン濃度が70重量%及びデン粉濃度が15重量%となるように調整した。これにペルヒドロポリシラザンに対して15wt%となるように融材の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を加え、融材が均一に混ざるように混合した後、直径20mm、深さ30mmの円筒状金型に流し込み、これをオ

ートクレーブ容器に入れ、容器内を減圧にして、溶媒留去及び脱泡を行った後、窒素ガスを圧入して3気圧にし、80℃に加熱して白色半透明の成形体を得た。次いで、この成形体を窒素ガス雰囲気下で3℃/分の昇温速度で1000℃まで昇温させ、成形体とした。このものは、多孔質体で、その空孔率は35%であり、またその3点曲げ強さは40MPaという高いものであった。

次に、HAPの粉末98重量%と、ポリエチレンからなるバインダー2重量%を含むスラリーをコーティング材として用い、これを前記成形体の表面に均一に塗布乾燥した後、1100℃に昇温させ、HAPからなる被覆層(厚さ:150 $\mu$ m)を形成した。この被覆層と芯材を形成する円柱状成形体との間の密着性は非常にすぐれたものであった。

#### 実施例 2

実施例1において、コーティング材として、実施例1で示したポリシラザン10重量%と、HAPの粉末90重量%からなるスラリーをコーティング材として用いた以外は同様にして実験を行った。この

場合に芯材の表面に形成された被覆層は密着性及び機械的強度においてすぐれたものであった。

特許出願人 東 燃 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

(ほか1名)

第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

A 61 F 2/30  
A 61 L 27/00

H  
J

7603-4C  
7038-4C  
7038-4C